

AÑO 1959

Expediente núm. \_\_\_\_\_



2477 3

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

2477 46

**PATENTE DE** INTRODUCCION

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INTRODUCCION por diez años, en España

a favor de

Don Francisco GUTIERREZ NIÑOR, de nacionalidad española domiciliado en Madrid, calle de General Varela, núm. 5

por:

« PERFECCIONAMIENTOS EN LAS COMPOSICIONES DESTINADAS A PROLONGAR EL TIEMPO DE CONSERVACION DE ALIMENTOS. »

Nº 13570

Agente Sr. Don Jaime Userru Miralles.



16

P A T E N T E  
D E  
I N T R O D U C C I O N 247746

por "PERFECCIONAMIENTOS EN LAS COMPOSICIONES DESTINADAS A PROLONGAR EL TIEMPO DE CONSERVACION DE ALIMENTOS", a favor de Don Francisco GUTIERREZ MULLOR, de nacionalidad española domiciliado en Madrid, "General Varela, nº 3".

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a perfeccionamientos en las composiciones destinadas a prolongar el tiempo de conservación de alimentos.

5. Esta invención trata mas en particular de utilizar composiciones que eviten la alteración bacteriana y prolonguen la duración de conservación de pescados, carnes, legumbres, etc., y aun mas precisamente se refiere la invención a composiciones de este género bajo forma congelada o refrigerada, aplicables en particular a la preservación de artículos alimenticios muy perecederos que necesitan ser conservados con refrigeración.
- 10.

- Hasta ahora se han empleado antisépticos, tales como compuestos de cloro, para estos fines, u otras sustancias químicas que favorecen la contracción de los alimentos quitándoles su sabor, decolorándolos y blanqueándolos.
- 15.

24774616



Así, por ejemplo, los benzoatos destruyen el sabor del alimento; los antibióticos, tales como las tetraciclinas, de gran poder antibacteriano, si bien dan resultado no han tenido éxito completo en ciertos casos por no retardar su-

5. ficientemente la duración de la deseada conservación, ni se aprecia ventaja sobre la utilización del hielo ordinario.

La presente invención concierne a procedimientos que permiten retardar la alteración bacteriana y aumentan notablemente la deseada duración de conservación, prácticamente

10. en todas sus aplicaciones.

Se ha observado que dicha alteración no se retardaba tanto si se empleaba el hielo en grandes bloques, y con la presente invención se consigue tal retardo sea cual sea la dimensión o la forma del hielo utilizado.

Se ha encontrado también que los antibióticos servidos

15. bajo forma de hielo, al congelar las soluciones en que intervienen se concentran en el centro del bloque y dejan las zonas exteriores con escasa concentración perjudicando así su efecto antibacteriano.

Se ha encontrado ahora que tal emigración hacia el interior y cuando utilizables puede dificultarse si se congelan

20. soluciones acuosas de un pH alrededor de 6 a 10 y que contienen: 1ª Cationes de un metal polivalente, y 2ª Compuestos polímeros gelificantes solubles en el agua y capaces de formar una sal doble o un compuesto ternario con el antibiótico, y esta dificultad para la perjudicial emigración al interior tiene lugar sean cuales sean los estados y métodos

25. de congelación o la velocidad a que se realice.

El emplear el pH entre 6 y 10 lo dicta principalmente

30. la estabilidad de los compuestos (sobre todo de los anti-



247746

bióticos). Pueden utilizarse otros límites pero no es aconsejable puesto que se nota una inversión del efecto anti-emigratorio.

5. Los antibióticos empleados en esta invención, considerada en su aspecto general, son las tetraciclinas, comprendiendo la clorotetraciclina, la tetraciclina, la oxitetraciclina y la bromotetraciclina, eficaces contra bacterias positivas y negativas en la prueba de Gram. También la invención abarca sus mezclas.
10. Estos antibióticos carecen de toxicidad, sobre todo en bajas concentraciones, y no alteran ni el color ni el sabor de los alimentos. Son relativamente estables pero tienden a desaparecer en los alimentos tratados, en reposo, así que al consumirlos no queda cantidad apreciable de los mismos. Las concentraciones comerciales utilizadas son de tan débil proporción que las cantidades residuales, si las hay, no ofrecen inconveniente particular alguno. Esto aun mas si el alimento es calentado y cocido para su consumo.
15. Quede bien entendido que estos antibióticos pueden ser utilizados por sí o por sus sales ácidas o básicas, según las necesidades.
20. Se puede variar su concentración entre amplios límites y está demostrado que una cantidad tan débil como es la de 0,5 a 1,0 parte por millón ejerce un efecto apreciable cuando se trata de reducir las pérdidas de alimentos cárnicos debidas a la alteración bacteriana. Por ejemplo, pescado vaciado retarda su alteración por hielo conteniendo solamente una parte por millón de clorotetraciclina, cuando se le mantiene durante 6 días a - 12°C. Otros ejemplos que no es preciso detallar atestiguan lo antes indicado.
- 25.
- 30.

247746

6



Las composiciones de hielo con antibiótico pueden utilizarse de diversas maneras, tales como panes de hielo de grandes dimensiones, hasta 135 kg. con 2 ppm de antibiótico, que llevados a bordo de barcos pesqueros dan excelente resultado.

5. Los límites superiores de concentración de antibiótico también varían muy ampliamente pudiendo llegar hasta las 40-50 ppm y hasta las 100 ppm.

10. Los cationes metálicos preferidos son no tóxicos y polivalentes ya que tienen que funcionar convenientemente como enlace entre los antibióticos y las sustancias coloidales gelificantes. Particularmente se prefieren el zinc, el cadmio y el mercurio, y entre los alcalino-térreos el magnesio, el calcio y el estroncio, sin excluir otros tales como el hierro, el cobalto, el níquel y el manganeso. Como sus concentraciones son bajas no hay peligro de toxicidad y además el agua de deshielo es arrastrada ulteriormente por lavado.
- 15.

20. La concentración de cationes metálicos bivalentes puede variar en gran medida según el antibiótico presente y se ha encontrado que el agua de grifo contiene suficientes iones metálicos bivalentes para servir a los fines de esta invención. Si se utiliza agua destilada o desmineralizada se puede añadir separadamente una cantidad de cationes metálicos, según necesidades. Los límites superiores de concentración de cationes metálicos puede también variar ampliamente habiéndose utilizado agua conteniendo hasta 5 gr. de sales por cada 6 litros; este máximo se admite siempre que no ejerza un efecto indeseable sobre el agua o sobre su punto de fusión.
- 25.

30. El compuesto al cual está ligado el antibiótico por el catión metálico puede ser cualquier polímero gelificante soluble en el agua y de suficiente reactividad química para



247746 6 M

formar con ellos la sal doble o el compuesto ternario. Podemos citar, sin caracter limitativo, los derivados celulósicos coloidales, tales como el carboximetilcelulosa, la metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa

5. y el sulfato de celulosa-sodio; las sustancias coloidales albuminosas, tales como la gelatina y la cola animal; las sustancias coloidales de las algas; las sustancias pépticas coloidales, etc.

10. Los límites de cantidad de compuesto polimero soluble en el agua, gelificante y formador de sales dobles, pueden precisarse, pues se ha encontrado que si la concentración de tal compuesto es inferior a 75 mg., aproximadamente, por 6 litros (o 12.5 ppm.), el tiempo de congelación se escasamente influenciado pero la emigración del antibiótico hacia el centro no

15. queda reducida, y si la concentración es mayor de 2 gr., aproximadamente, por 6 litros (o 333 ppm.), el tiempo de congelación es indeseablemente influenciado quedando sin congelar la zona central o bien se obtiene un mal hielo.

20. Como Ejemplos de esta invención, no limitativos, vamos a dar los siguientes:

25. Ejemplo 1º.- Se disuelven 500 mg. de carboximetilcelulosa en 6 litros de agua del grifo que se sabe contiene calcio, y se añaden de una sola vez 180 mg. de clorotetraciclina bajo la forma de clorhidrato, manteniendo mientras la agitación. El pH de la solución es de alrededor de 8. Se vierte entonces la solución en un recipiente de 11 litros y se congela hasta solidificarla, sin agitar en esta fase. Se extrae del recipiente el bloque sólido y se parte pasando por el centro, y se verá un color opaco uniformemente repartido en todo el pan. El examen

30. espectroscópico revela la uniformidad en la repartición de

247746

6 MA



la clorotetraciclina en todas partes.

Ejemplo 2a.- Se obtiene el mismo buen resultado con bromotetraciclina.

Ejemplo 3a.- Varía en que la clorotetraciclina se disuelve en sulfato de celulosa-sodio y el color del pan final es uniforme y no hay prácticamente emigración.

Otros ejemplos podríamos citar con otros disolventes tales como musgo de Irlanda, o utilizando mezclas de tetraciclina y clorotetraciclina, así como empleando carboximetilcelulosa, pero si se añade ácido fosfórico, por ejemplo, para obtener un pH de 3,5, la emigración de la clorotetraciclina es muy grande, en cambio la adición de cloruro de magnesio, por ejemplo, mantiene la uniformidad, así como mediante el cloruro de zinc, o el cloruro de calcio. Las adiciones peptínicas también acusan en general uniformidad. Lo mismo ocurre con los alginatos.

#### N O T A

Hecha la descripción del presente invento, lo que se declara como no practicado ni puesto en ejecución en España, comprende las reivindicaciones siguientes:

20. 1.- Perfeccionamientos en las composiciones destinadas a prolongar el tiempo de conservación de alimentos, caracterizados porque se emplea una composición constituida por el hielo obtenido de una solución acuosa que contiene, dentro de un pH de alrededor de 6 a 10, de 0,5 a 30 partes por millón, aproximadamente, en peso, de un antibiótico tal como la tetraciclina, la clorotetraciclina, la bromotetraciclina, la oxitetraciclina o

6 MAR

247746



una mezcla de estos cuerpos; cationes de un metal polivalente que puede ser un metal del grupo II, un metal de los grupos VII y VIII que tengan un peso atómico comprendido entre 54 y 59, o una mezcla de estos metales; un compuesto polimero gelificante soluble en el agua y capaz de formar una sal doble con el antibiótico y los cationes metálicos, estando presentes el compuesto polimero gelificante y los cationes metálicos en cantidad suficiente para impedir la emigración del antibiótico alejándose de las superficies exteriores del hielo durante la congelación.

2.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque la composición comprende, de 15 a 600 partes por millón, aproximadamente, en peso de cationes, de 12,5 a 333 partes por millón, aproximadamente, en peso del compuesto polimero soluble en el agua.

3.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque el metal polivalente es, calcio, magnesio, zinc o manganeso.

4.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque el compuesto polimero gelificante soluble en el agua es una sal soluble en el agua de la carboximetilcelulosa, tal como el sulfato de celulosa-sodio.

5.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque el compuesto polimero gelificante soluble en el agua es la gelatina o el musgo de Irlanda.

6.- Perfeccionamientos en las composiciones destinadas a prolongar el tiempo de conservación de alimentos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

6 MAR.



Madrid, a 6 de Marzo de 1959 **247746**

Francisco GUTIERREZ MULLOR.

p. a.

JAVIER IVERN MIRALLES  
P. P.

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name 'JAVIER IVERN MIRALLES'.